

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-277522

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.Cl.

B28C 1/14

B28B 3/20

(21)Application number : 10-103413

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 31.03.1998

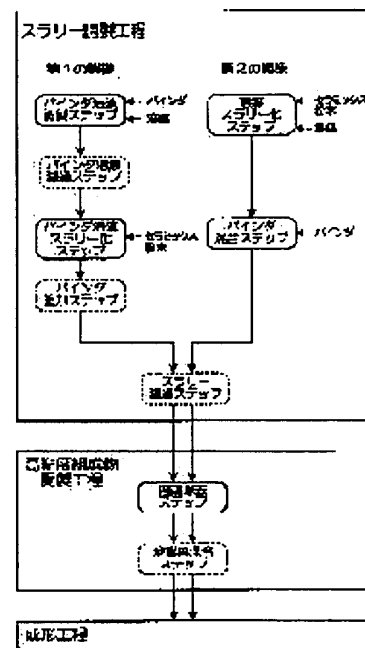
(72)Inventor : OKA HITOSHI
ABE HIROAKI
SHIBUYA SENSUKE
SHIBA TAKUJI
WATANABE MATSUMI

(54) MANUFACTURE OF CERAMIC EXTRUSION-MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent voids from developing in a ceramic sintered compact by a method wherein a highly viscous composition for extrusion molding, which is prepared by removing some part of a solvent from a slurry, is extrusion-molded.

SOLUTION: In a highly viscous composition preparing process, any highly viscous composition will do as long as the solvent content of the obtained highly viscous composition is smaller than that of the slurry obtained in a slurry preparing process or the slurry containing a solvent, a binder and a ceramic powder. In a solvent removing step, at least some part of the solvent is removed from the slurry. As the removing means, there is no specific limitation. For example, a spray drier method, a freeze dry method, a centrifugal separation method, a fiber press method or the like will do. By a method such as the centrifugal separation method, a filter press method or the like, by which only some part of the solvent can be removed, the highly viscous composition can be directly obtained without providing a solvent re-mixing step.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of a ceramic extrusion-molding object of having the slurry preparation process of obtaining the slurry containing a solvent, a binder, and ceramic powder, the hyperviscous constituent preparation process of obtaining the hyperviscous constituent for extrusion molding with which some solvents were removed from said slurry, and the forming cycle that carries out extrusion molding of said hyperviscous constituent for extrusion molding.

[Claim 2] The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object of claim 1 which has the binder solution slurring step which said slurry preparation process mixes the binder solution preparation step which obtains a binder solution by dissolving a binder in a solvent, and said binder solution and ceramic powder, and obtains a slurring binder solution.

[Claim 3] The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object of claim 2 that said slurry preparation process has the binder addition step which adds a binder to said slurring binder solution.

[Claim 4] The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object of claims 2 or 3 that said slurry preparation process has the binder solution filtration step which filters said binder solution.

[Claim 5] The manufacture approach of one ceramic extrusion-molding object of claims 2-4 that said slurry preparation process has the slurry filtration step which filters said slurring binder solution.

[Claim 6] The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object of claim 1 which has the binder mixing step with which said slurry preparation process mixes the solvent slurring step which mixes a solvent and ceramic powder and obtains a slurring solvent, and said slurring solvent and binder.

[Claim 7] The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object of claim 6 that said slurry preparation process has the slurry filtration step which filters said slurring solvent after binder mixing.

[Claim 8] The manufacture approach of one ceramic extrusion-molding object of claims 1-7 that said hyperviscous constituent preparation process has the solvent removal step which removes some solvents [at least] from said slurry.

[Claim 9] The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object of claim 8 which has the solvent re-mixing step to which said hyperviscous constituent preparation process adds a solvent after said solvent removal step.

[Claim 10] The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object of claim 9 using [on said solvent removal step and] the spray dryer method.

[Claim 11] The manufacture approach of one ceramic extrusion-molding object of claims 1-10 which add a plasticizer in a slurry preparation process and/or a hyperviscous constituent preparation process.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of manufacturing the Plastic solid of ceramic powder by the extrusion-molding method.

[0002]

[Description of the Prior Art] A ceramic sintered compact is manufactured by calcinating the Plastic solid of ceramic powder. Although various approaches, such as an one direction press, a rubber press, and extrusion molding, are used for shaping of ceramic powder, since a sheet-like Plastic solid is acquired by low cost, with the piezo electric crystal ceramics and dielectric ceramics which are used for electronic parts, extrusion molding is used easily and often.

[0003] In order to manufacture conventionally the extrusion-molding object which consists of a ceramic ingredient, the approach of kneading solvents, such as ceramic powder and water, a binder, a plasticizer, etc. by the kneader, a roll mill, etc., and carrying out extrusion molding of this is common. However, unlike the slurry with which wet compression molding is presented, the kneading object with which extrusion molding is presented needs to make water content low. In order to obtain the low kneading object of water content, it is necessary to lessen the amount of solvents. For this reason, it becomes difficult to mix ceramic powder and a binder to homogeneity, and many the non-melts thru/or the non-distributed objects of a binder will exist in a Plastic solid. If such a Plastic solid is calcinated, since a non-melt and a non-distributed object will be burned down, a hole will be generated in a sintered compact. If a hole exists in a sintered compact, generally the property of a sintered compact will fall. For example, in the piezo electric crystal in which a hole exists, it is easy to produce the problem of the impedance in the resonance point rising, or pressure-proofing becoming low when the dielectric with which a hole exists is applied to a capacitor.

[0004] In order to solve such a problem; the plastic matter was built with JP,58-51806,B by adding and kneading the water-soluble binder and plasticizer of optimum dose, after dehydrating the slurry which added water 30 to 100% of the weight to ceramic powder with a filter press etc. so that water content may serve as the shape of a cake which is 15 - 25 % of the weight, and the approach of carrying out extrusion molding of this is proposed. the example of this official report -- both a Plastic solid consistency and a sintered compact consistency -- although -- it is improved.

[0005] Moreover, in JP,5-228912,A, ceramic powder, the binder, and the solvent were mixed, the slurry was prepared, and the approach of dehydrating this slurry by the ultracentrifuge and acquiring a ceramic Plastic solid is proposed. In the example of this official report, pore 5 micrometers or more supposes that the electrostrictive ceramics which does not exist at all was obtained.

[0006] In order to mix ceramic powder and a binder to homogeneity, the approach indicated by above-mentioned JP,58-51806,B and above-mentioned JP,5-228912,A, respectively slurs ceramic powder, and the description is in the place which dehydrates this.

[0007] Moreover, the ceramic ingredient for extrusion molding which are 1000 or less things is indicated by JP,1-111770,A in the amount of 8-micrometer or more non-dissolved fiber 200 micrometers or less to which the cellulosic contained as a binder for Plastic solids exists in two cc of the 0.1-% of the weight water solution. The purport acquired by adopting the conditions to which uniform and sufficient reaction -- this binder carries out selection use of the required solvent using sufficient quantity of a reaction chemical in the manufacture approach of the usual cellulosic -- is carried out is indicated by this official report. Since it is burned down by binder un-dissolving [the amount of / which exists in a Plastic solid] at the time of a debinder and baking, a hole will be generated in a binder non-dissolved part existence part, but if few [for that was indicated by this official report binder un-dissolving] ceramic ingredients for extrusion molding

are used, it is possible to reduce the hole in a sintered compact.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to obtain a sintered compact with few holes using an extrusion-molding method as indicated by each above-mentioned official report, mixing ceramic powder and a binder to homogeneity and reducing-part for binder un-dissolving ** are important. However, there are the following troubles in the means indicated by each above-mentioned official report.

[0009] Although ceramic powder and water are mixed by homogeneity by mixing with a lot of water and slurring ceramic powder by the approach indicated by above-mentioned JP,58-51806,B, since addition of a binder is performed to the cake which dehydrated and obtained the slurry, it is difficult for mixing ceramic powder and a binder to homogeneity. Moreover, since the kneading object of a cake and a binder has high viscosity, it is difficult for it to remove a part for un-dissolving [of a binder] by filtration.

[0010] By above-mentioned JP,5-228912,A, since mixing with ceramic powder and a binder is performed by the slurry regime, i.e., the condition that a lot of solvents are included, it is thought that mixed homogeneity is quite high. However, since the dehydration fabricating method by ultra-centrifugal separation is lacking in mass-production nature, industrial application is difficult for it. Moreover, although it is easy to acquire a bulk-like Plastic solid when using a centrifuge method, it is difficult to acquire the sheet-like Plastic solid suitable for manufacture of electronic parts.

[0011] In above-mentioned JP,1-111770,A, it is going to suppress hole generating by using a water-soluble binder with few components used as a part for un-dissolving. As this official report has few amounts for un-dissolving, in it, it is more desirable, but since it becomes expensive very difficultly, the purport which has a limitation naturally is indicated. Therefore, if the quality required of a ceramic Plastic solid becomes higher, the existence for un-dissolving will pose a problem again.

[0012] This invention is made from such a situation and aims at preventing hole generating in the ceramic sintered compact manufactured using the extrusion-molding method.

[0013]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by one configuration of following the (1) - (11).

(1) The manufacture approach of a ceramic extrusion-molding object of having the slurry preparation process of obtaining the slurry containing a solvent, a binder, and ceramic powder, the hyperviscous constituent preparation process of obtaining the hyperviscous constituent for extrusion molding with which some solvents were removed from said slurry, and the forming cycle that carries out extrusion molding of said hyperviscous constituent for extrusion molding.

(2) The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object the above (1) which has the binder solution slurring step which said slurry preparation process mixes the binder solution preparation step which obtains a binder solution by dissolving a binder in a solvent, and said binder solution and ceramic powder, and obtains a slurring binder solution.

(3) The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object the above (2) that said slurry preparation process has the binder addition step which adds a binder to said slurring binder solution.

(4) The manufacture approach of of the above (2) or the ceramic extrusion-molding object of (3) with which said slurry preparation process has the binder solution filtration step which filters said binder solution.

(5) The manufacture approach of one ceramic extrusion-molding object of above-mentioned (2) - (4) that said slurry preparation process has the slurry filtration step which filters said slurring binder solution.

(6) The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object the above (1) which has the binder mixing step with which said slurry preparation process mixes the solvent slurring step which mixes a solvent and ceramic powder and obtains a slurring solvent, and said slurring solvent and binder.

(7) The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object the above (6) that said slurry preparation process has the slurry filtration step which filters said slurring solvent after binder mixing.

(8) The manufacture approach of one ceramic extrusion-molding object of above-mentioned (1) - (7) that said hyperviscous constituent preparation process has the solvent removal step which removes some solvents [at least] from said slurry.

(9) The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object the above (8) which has the solvent re-mixing step to which said hyperviscous constituent preparation process adds a solvent after said solvent removal step.

(10) The manufacture approach of the ceramic extrusion-molding object the above (9) using [on said solvent removal step and] the spray dryer method.

(11) The manufacture approach of one ceramic extrusion-molding object of above-mentioned (1) - (10)

which adds a plasticizer in a slurry preparation process and/or a hyperviscous constituent preparation process.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The flow of the process in the manufacture approach of this invention is shown in drawing 1. The manufacture approach of this invention includes a slurry preparation process, a hyperviscous constituent preparation process, and a forming cycle.

[0015] By the conventional extrusion-molding method, a binder, a comparatively little solvent, and ceramic powder were kneaded to coincidence, and since the hyperviscous kneading object suitable for extrusion molding was manufactured directly, as mentioned above, a binder and ceramic powder were unmixable to homogeneity.

[0016] On the other hand, in this invention, a slurry preparation process is established and the slurry which is the hypoviscosity mixture with which a binder and ceramic powder were mixed with comparatively a lot of solvents is prepared in this process. In this slurry, except for an insoluble solution component, it hardly generates but the non-melt of a binder will be in the condition that a binder and ceramic powder were mixed by homogeneity. Subsequently, in a hyperviscous constituent preparation process, the hyperviscous constituent for extrusion molding with which some solvents were removed from the above-mentioned slurry is prepared. Since it will be in the condition that a binder and ceramic powder were mixed by homogeneity in the hyperviscous constituent for extrusion molding by obtaining the hyperviscous constituent for extrusion molding in such a procedure, if this is fabricated and calcinated, the hole in a sintered compact can be lessened remarkable. Moreover, if a binder solution filtration step and a slurry filtration step are prepared, since a part for binder un-dissolving containing an insoluble solution component is removable, it is possible to reduce a hole further.

[0017] The desirable configuration of each process is shown in drawing 1 as the 1st mode and 2nd mode. Hereafter, the detail of each mode is explained.

[0018] The slurry preparation process in the 1st mode of a slurry preparation process (the 1st mode) has a binder solution preparation step, the binder solution filtration step prepared if needed, a binder solution slurring step, the binder addition step prepared if needed, and the slurry filtration step prepared if needed in this order.

[0019] At a binder solution preparation step binder solution preparation step, a binder is dissolved in a solvent and a binder solution is obtained.

[0020] What is necessary is not to limit especially the solvent used by this invention, but just to choose it suitably according to the class of the binder to be used or ceramic powder. However, the processing after use is easy, since the effect which it has on an environment is small, water, alcohol, or these mixed solvents are desirable, and especially water is desirable.

[0021] What is necessary is not to limit especially the class of binder, either but just to choose from what can be dissolved in the solvent to be used suitably. When using water and alcohol as a solvent, a cellulosic, an acrylic binder, etc. can use at least one sort preferably. Especially the description of a binder may not be limited, may be powdered, or may be liquefied.

[0022] A binder solution should just determine that the amount of the solvent to a binder will become hypoviscosity comparatively. By using the binder solution of hypoviscosity, uniform distribution of ceramic powder becomes easy in a binder solution slurring step. Moreover, since the mixing ratio of ceramic powder and a binder was decided, by making a binder solution into hypoviscosity (low concentration), it can make high the mixing ratio of the binder solution to ceramic powder, and it becomes easy also at this point uniform to distribute [of ceramic powder] it. However, if there are too many amounts of solvents, the activity which removes a solvent from a slurry will become troublesome, and it will become cost quantity. Since it is such, concentration of a binder solution is more preferably made into 0.5 - 2 % of the weight 0.1 to 3% of the weight.

[0023] In addition, in a binder solution preparation step, the amount of the binder to a solvent can be lessened by preparing a binder addition step after a binder solution slurring step so that it may mention later. For this reason, since viscosity of a binder solution can be made still lower, uniform mixing with ceramic powder and a binder becomes still easier. What is necessary is just to determine the mixing ratio of the binder and solvent in a binder solution preparation step based on the binder addition in a binder addition step, when preparing a binder addition step.

[0024] At a binder solution filtration step binder solution filtration step, the foreign matter which removed a part for un-dissolving [which is contained in a binder solution], for example, the fiber which is not dissolved in a solvent, and mixed is removed. It is desirable to use a screen for a filtration means. What is

necessary is just to set up the aperture of the opening of sieve suitably so that neither a part for un-dissolving nor a foreign matter can be passed. What is necessary is just to specifically set more preferably 10-50 micrometers of apertures of the opening of sieve to 20-30 micrometers.

[0025] A slurring binder solution is obtained at a binder solution slurring step binder solution slurring step. This slurring binder solution is a slurry obtained by mixing a binder solution and ceramic powder.

[0026] the amount of a binder solution [as opposed to / although the quantitative ratio of the ceramic powder and binder solution which are mixed at a binder solution slurring step is determined depending on the concentration of a binder solution when not preparing a binder addition step, in order to distribute ceramic powder to homogeneity / the ceramic powder 100 weight section] -- desirable -- the 100 - 3000 weight section -- it considers as the 150 - 600 weight section more preferably.

[0027] When preparing a binder addition step, or when not adding the binder whole quantity in a binder solution slurring step, as for the amount of the binder solution to the ceramic powder 100 weight section in a binder solution slurring step, considering as the above-mentioned range is desirable.

[0028] in addition, the amount [usually as opposed to / although the amount of the binder to ceramic powder changes with the class of ceramic powder, the class of binder, or applications of a Plastic solid or a sintered compact / the ceramic powder 100 weight section] of binders -- desirable -- 1 - 5 weight section -- it is 2 - 4 weight section more preferably.

[0029] This invention is applicable to extrusion molding of various ceramic powder, and even when which ceramic powder is used, the effectiveness that the holes in a sintered compact decrease in number realizes it. Applying extrusion molding and decreasing a hole for the improvement in a property as an effective ceramic ingredient for example, on the thing and concrete target which have piezoelectric, pyroelectricity, a dielectric, soft magnetism, hard magnetism, etc. A PbTiO_3 (PT) system, $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (PZT) system, 3 component system which made Pb(Mg, Nb) O_3 , Pb(Y, Nb) O_3 , Pb(Mn, Sb) O_3 , and Pb(Co, Nb) O_3 grade dissolve to PZT, Various ingredients, such as magnetoplumbite type ferrites, such as Bi stratified compound, BaTiO_3 system, SrTiO_3 system, CaTiO_3 system, Sr ferrite, and Ba ferrite, are mentioned. Although especially the mean particle diameter of ceramic powder is not limited, it is usually about 1-10 micrometers.

[0030] Although especially the mixed means used at this step is not limited, generally a ball mill, an impeller mixer, etc. are used.

[0031] The case where he wants to make still lower concentration of the binder solution mixed with ceramic powder in the above-mentioned binder solution slurring step prepares the step of binder addition step **. Since concentration of the configuration which secures the binder of an initial complement by adding a binder in a slurry in this step, then the binder solution used at a binder solution slurring step can be made low, uniform mixing with ceramic powder and a binder solution becomes still easier.

[0032] especially the amount of binders added in a slurry in this step is limited -- not having -- 0% of the weight of all binders -- super- -- although what is necessary is just to choose from less than 100 % of the weight if needed, in order to fully acquire the effectiveness by preparing this step -- usually -- all binders -- 50 % of the weight or more is preferably added in this step 20% of the weight or more. On the other hand, if dissolving a binder in a slurry has too many additions in this step since it is difficult rather than it makes it dissolve in a solvent, the homogeneity of mixing with a binder and ceramic powder will become a little low. Since it is such, as for the addition in this step, it is desirable to carry out to 90 or less % of the weight of the total amount of binders.

[0033] At a slurry filtration step slurry filtration step, the foreign matter which removed the fiber which is not dissolved, a part for un-dissolving, for example, the solvent, of a binder, from the slurring binder solution, and was mixed in each step till then is removed. It is desirable to use a screen for a filtration means. What is necessary is just to set up the aperture of the opening of sieve so that ceramic powder may pass and un-dissolving [the amount of] cannot pass since it is generally larger than ceramic powder un-dissolving [the amount of / in a binder]. What is necessary is just to specifically set more preferably 10-50 micrometers of apertures of the opening of sieve to 20-30 micrometers.

[0034] When preparing both a slurry filtration step and the above-mentioned binder addition step, as shown in drawing 1 , as for a slurry filtration step, preparing behind a binder addition step is desirable.

[0035] In addition, since filtration is difficult compared with a binder solution, when preparing only one side among this slurry filtration step and said binder solution filtration step, as for a slurring binder solution, it is desirable to prepare a binder solution filtration step.

[0036] A plasticizer may be added at a plasticizer addition slurry preparation process. A plasticizer is an additive for making extrusion molding easy. You may add in this process, and may add in the hyperviscous

constituent preparation process mentioned later, and a plasticizer may be divided and added in both these processes. However, if a plasticizer is added at this process, it will become possible to mix to homogeneity more generally than the case where it adds at a hyperviscous constituent preparation process. However, what is necessary is just to determine the process to add suitably according to the class of plasticizer, since some plasticizers may be lost by decomposition etc. in a solvent removal process when it adds at this process. As a plasticizer, at least one sort, such as a glycerol and other various plasticizers, is usually used. although the desirable addition of a plasticizer changes also with classes of plasticizer -- usually -- the ceramic powder 100 weight section -- receiving -- desirable -- 1 - 5 weight section -- it is 2 - 4 weight section more preferably. If there is too little plasticizer, effectiveness will become inadequate, and if there is too much plasticizer, the firmness of a Plastic solid will tend to worsen.

[0037] In addition, especially the step that adds a plasticizer in a slurry preparation process is usually added in a binder solution preparation step, although not limited.

[0038] Although the solvent and the binder were mixed, the binder solution was prepared first, ceramic powder was added and the slurry was prepared in this binder solution in the 1st mode of the slurry preparation process (2nd mode) above, in the 2nd mode, first, a solvent and ceramic powder are mixed, a slurry is prepared, and a binder is added in this slurry. As mentioned above, since mixing of a binder to a slurry is more difficult than mixing of a binder to a solvent, it is desirable to choose the 1st mode generally. However, to a binder solution, a twist also receives a solvent, it is [way] easy and, as for mixing of ceramic powder, good dispersibility is acquired. Therefore, what is necessary is just to choose the 2nd mode in consideration of the dispersibility of ceramic powder, and the solubility of a binder if needed.

[0039] The slurry preparation process in the 2nd mode has a solvent slurring step, a binder mixing step, and the slurry filtration step prepared if needed in this order.

[0040] A slurring solvent is obtained at the step of solvent slurring step **. This slurring solvent is a slurry which mixes a solvent and ceramic powder and is obtained. What is necessary is just to determine that uniform mixing is possible for the quantitative ratio of the solvent and ceramic powder which are mixed at this step when ceramic powder can be distributed to homogeneity and the binder corresponding to the amount of this ceramic powder is mixed. the amount of the solvent to the ceramic powder 100 weight section -- desirable -- the 100 - 3000 weight section -- it is the 150 - 600 weight section more preferably.

[0041] A slurring solvent and a binder are mixed at the step of binder mixing step **. What is necessary is just to determine the quantitative ratio of the slurring solvent and binder in this step according to the amount of the ceramic powder in a slurring solvent, since the mixing ratio of ceramic powder and a binder was decided. However, it is desirable to usually mix preferably, the concentration computed from the amount of solvents and the amount of binders at this step, so that it may become 0.5 - 2 % of the weight more preferably 0.1 to 0.3% of the weight.

[0042] The step of slurry filtration step ** is as common as the slurry filtration step [make the slurring solvent after binder addition applicable to filtration, and also] in the 1st mode.

[0043] About addition of a plasticizer addition plasticizer, the 2nd mode is the same as that of the 1st mode. However, in the 2nd mode, a plasticizer is usually added in a solvent slurring step.

[0044] At a hyperviscous constituent preparation process (the 1st mode and 2nd mode) hyperviscous constituent preparation process, the hyperviscous constituent for extrusion molding with few solvent contents than the slurry containing the slurry obtained at the slurry preparation process, i.e., a solvent, a binder, and ceramic powder should just be obtained. As shown in drawing 1 , the desirable configuration of a hyperviscous constituent preparation process has a solvent removal step at least, and has a solvent re-mixing step if needed. This desirable configuration is common to the 1st mode and 2nd mode. Hereafter, each step is explained.

[0045] At the step of solvent removal step **, some solvents [at least] are removed from a slurry. What is necessary is not to limit especially a means for this, for example, just to choose it from the spray dryer method, a freeze drying method, a centrifuge method, the filter press method, etc. It is possible to obtain a hyperviscous constituent directly by the approach of removing some solvents like a centrifuge method or the filter press method, without preparing a solvent re-mixing step. However, the centrifuge method and the filter-press method are unsuitable for mass production, and it is difficult to remove a solvent from the slurry containing a binder by the filter-press method especially. For this reason, the method of once drying a slurry is desirable, and the spray dryer method is desirable especially. What is necessary is just to determine suitably the various conditions in the spray dryer method, for example, a spray turbine rotational frequency, hot blast temperature, a slurry speed of supply, etc. according to a slurry constituent, the scale of spray dryer equipment, etc.

[0046] In the solvent re-mixing step above-mentioned solvent removal step, when a solvent is removed from a slurry nearly completely and it considers as a dry matter using the spray dryer method etc., in order to obtain the hyperviscous constituent for extrusion molding, it is necessary to add a solvent again. For this reason, a solvent re-mixing step is prepared. Moreover, when not drying a slurry completely in the above-mentioned solvent removal step and viscosity is too high as a constituent for extrusion molding, a solvent re-mixing step is prepared.

[0047] that the quantitative ratio of the solid content in the hyperviscous constituent for extrusion molding and a solvent is equivalent to the conventional kneading object for extrusion molding, then the amount [as opposed to / it is good, for example, / the solid content 100 weight section] of a solvent -- desirable -- 10 - 20 weight section -- it is 13 - 17 weight section more preferably.

[0048] Although especially the kneading means used at this step is not limited, a kneader, a high speed mixer, etc. are usually used.

[0049] Although considered as the thing same generally as the solvent used at the slurry preparation process, as long as the solvent used in this step is a solvent which the used binder can dissolve, they may be other things.

[0050] In addition, as mentioned above, a plasticizer may be added in a hyperviscous constituent preparation process.

[0051] a forming cycle (the 1st mode and 2nd mode) -- at this process, extrusion molding of the hyperviscous constituent for extrusion molding is carried out, and the Plastic solid of various configurations, such as the shape of tabular, a cylinder, and a honeycomb, is acquired. What is necessary is for the conditions of extrusion molding to be good like general extrusion molding then, and just to set them up suitably according to the application of the class and description of ceramic powder, and a Plastic solid etc.

[0052] The Plastic solid acquired in the forming cycle is calcinated, and usually let it be a sintered compact.

[0053]

[Example] Using a lead oxide (PbO), a strontium carbonate (SrCO₃), titanium oxide (TiO₂), the bisumuth oxide (Bi₂O₃), manganese carbonate (MnCO₃), and niobium oxide (Nb₂O₅) as a manufacture start raw material of the example ceramic powder of the 1st mode, these powder was blended so that the presentation after baking (atomic ratio) might be set to O(Ti(Pb0.69Sr0.25Bi0.02)0.95Mn0.02Nb0.03) 3. Subsequently, wet blending of the compound was carried out with the ball mill in pure water for 15 hours. Subsequently, after fully drying mixture, press forming was carried out and temporary quenching was carried out at 900 degrees C for 2 hours. After carrying out wet grinding of the obtained temporary-quenching object with a ball mill for 15 hours, it was made to dry again and granularity ceramic powder was obtained. The pitch diameter of the primary particle of this granularity ceramic powder was 1.5 micrometers.

[0054] Cellulosic powder (trade name METOROZU 60SH4000F, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) was used as a binder solution preparation step binder, pure water was used as a solvent, respectively, the binder was thrown in small quantity every, agitating a solvent by the impeller mixer, after the injection continued churning for about 12 hours, and the binder solution was obtained. Concentration of a binder solution was made into 1.0 % of the weight.

[0055] The binder solution filtration step above-mentioned binder solution was filtered in a metal mesh (22 micrometers of apertures of an eye), and the non-melt in a solution was removed. The amount of a non-melt (fiber) was about 50 ppm of a binder.

[0056] The slurring binder solution was prepared by adding the above-mentioned ceramic powder, agitating the binder solution after binder solution slurring step filtration. The amount of the binder solution to the ceramic powder 100 weight section was made into the 300 weight sections.

[0057] The solvent removal step above-mentioned slurry was dried with the spray dryer, and the granulation with which ceramic powder and a binder were mixed by homogeneity was obtained. The service condition of a spray dryer was taken as a part for spray turbine rotational frequency 6000rpm, hot-blast-temperature [of 180 degrees C], and slurry speed-of-supply/of 0.7l.

[0058] The solvent re-mixing step above-mentioned granulation, the plasticizer (a glycerol and trade name SERAMIZORU C-08), and the solvent (pure water) were kneaded by the mixer, and the hyperviscous constituent for extrusion molding was prepared. The amount of each component to the granulation 100 weight section was made into the plasticizer 2.6 weight section (SERAMIZORU: glycerol = 3.6:50) and the solvent 14.6 weight section.

[0059] Extrusion molding of the hyperviscous constituent for the forming cycle above-mentioned extrusion molding was carried out, and the sheet-like Plastic solid with a width of face [of 50mm] and a thickness of 0.6mm was acquired.

[0060] After ***** heated and carried out the debinder of this Plastic solid to 400 degrees C, it put into the sealing sagger made from a magnesia, and calcinated at 1200 degrees C for 4 hours, and the sintered compact sample was obtained.

[0061] The same thing as the above-mentioned example was used for example of comparison ceramic powder, the binder, the solvent, and the plasticizer.

[0062] In this example of a comparison, the hyperviscous constituent for extrusion molding was prepared by blending ceramic powder and a binder dryly by the mixer, and spraying and kneading the mixed liquor of a solvent and a plasticizer into the obtained mixture. The amount of the binder to ceramic powder and a plasticizer presupposed that it is the same as the above-mentioned example. Moreover, the amount of the solvent to ceramic powder presupposed that it is the same as the solvent re-mixing step in the above-mentioned example.

[0063] The obtained hyperviscous constituent was fabricated like the above-mentioned example, and was calcinated, and the sheet-like sintered compact sample was obtained.

[0064] The following evaluation was performed to the sintered compact sample manufactured in the characterization example and the example of a comparison, respectively.

[0065] After carrying out mirror polishing of number of holes each sample, the optical microscope investigated the number of holes with a diameter of 20 micrometers or more contained to the 2cmx2cm field of the center of a principal plane. It performed ten measurement at a time about each sample, and the sum total (the number of holes in sum total area of 40cm²) of the number of holes was searched for.

Consequently, as for the sum total of the number of holes, it was checked that are 171 pieces with 65 pieces and the example sample of a comparison, and the number of holes in a sintered compact decreases remarkably by this invention with an example sample.

[0066] After having carried out lap polish of percent-defective each sample, having set thickness to 246 micrometers, printing Ag electrode for polarization processing and drying at 120 degrees C, polarization processing was performed by impressing 5kV [mm] electric field for 30 minutes into 120-degree C silicone oil. Subsequently, after the acetone removed Ag electrode, dicing cutting of the sample was carried out so that a principal plane dimension might be set to 7.0mmx7.5mm, and further, Ag electrode with a diameter of 1mm was formed in both principal planes with vacuum deposition, and it considered as the sample for characterization.

[0067] After leaving these samples for characterization in a room temperature for 24 hours, with the impedance analyzer (HP-4194made from Hewlett Packard A), the impedance (R0) in the resonance point of a 3rd thickness longitudinal-oscillation higher harmonic was investigated, and it asked for the rate of a defective. In addition, the measurement size carried out to 100 per each sample, and made the ratio the rate of a defective by using as a defective that to which R0 exceeds 20 ohms. Consequently, it was checked that are 4.0% with 0% and the example sample of a comparison, and, as for the rate of a defective, R0 percent defective also decreases with reduction in a hole with an example sample.

[0068] In addition, when the sintered compact sample was produced according to the 2nd mode and the above-mentioned characterization was performed also about these, reduction of the number of holes and decline in a percent defective were accepted to the above-mentioned example of a comparison.

[0069]

[Effect of the Invention] In this invention, since ceramic powder and a binder are mixable to homogeneity in an extrusion-molding method, the hole in a sintered compact can be reduced remarkably.

[Translation done.]

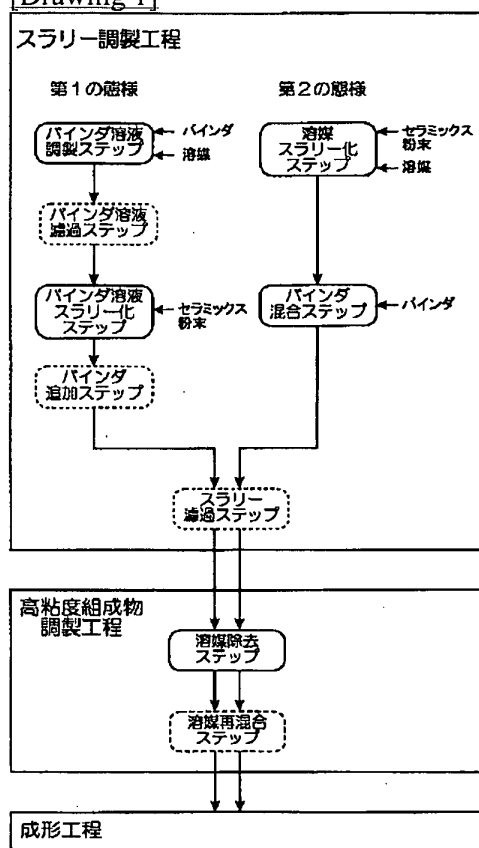
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-277522

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.Cl.

B28C 1/14

B28B 3/20

(21)Application number : 10-103413

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 31.03.1998

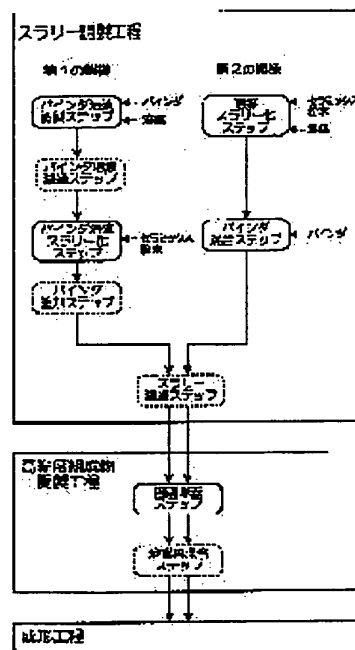
(72)Inventor : OKA HITOSHI
ABE HIROAKI
SHIBUYA SENSUKE
SHIBA TAKUJI
WATANABE MATSUMI

(54) MANUFACTURE OF CERAMIC EXTRUSION-MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent voids from developing in a ceramic sintered compact by a method wherein a highly viscous composition for extrusion molding, which is prepared by removing some part of a solvent from a slurry, is extrusion-molded.

SOLUTION: In a highly viscous composition preparing process, any highly viscous composition will do as long as the solvent content of the obtained highly viscous composition is smaller than that of the slurry obtained in a slurry preparing process or the slurry containing a solvent, a binder and a ceramic powder. In a solvent removing step, at least some part of the solvent is removed from the slurry. As the removing means, there is no specific limitation. For example, a spray drier method, a freeze dry method, a centrifugal separation method, a fiber press method or the like will do. By a method such as the centrifugal separation method, a filter press method or the like, by which only some part of the solvent can be removed, the highly viscous composition can be directly obtained without providing a solvent re-mixing step.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-277522

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 2 8 C 1/14

B 2 8 C 1/14

B 2 8 B 3/20

B 2 8 B 3/20

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-103413

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月31日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 岡 均

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 阿部 宏昭

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 渋谷 仙助

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

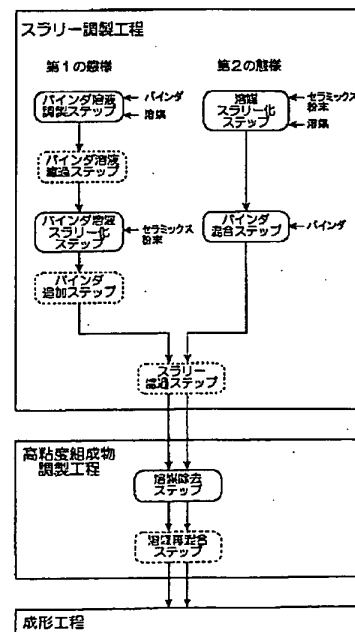
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス押し出し成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 押し出し成形法を利用して製造されたセラミックス焼結体における空孔発生を防ぐ。

【解決手段】 溶媒、バインダおよびセラミックス粉末を含有するスラリーを得るスラリー調製工程と、前記スラリーから溶媒の一部が除去された押し出し成形用高粘度組成物を得る高粘度組成物調製工程と、前記押し出し成形用高粘度組成物を押し出し成形する成形工程とを有するセラミックス押し出し成形体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒、バインダおよびセラミックス粉末を含有するスラリーを得るスラリー調製工程と、前記スラリーから溶媒の一部が除去された押し出し成形用高粘度組成物を得る高粘度組成物調製工程と、前記押し出し成形用高粘度組成物を押し出し成形する成形工程とを有するセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項2】 前記スラリー調製工程が、バインダを溶媒に溶解することによりバインダ溶液を得るバインダ溶液調製ステップと、前記バインダ溶液とセラミックス粉末とを混合してスラリー化バインダ溶液を得るバインダ溶液スラリー化ステップとを有する請求項1のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項3】 前記スラリー調製工程が、前記スラリー化バインダ溶液にバインダを追加するバインダ追加ステップを有する請求項2のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項4】 前記スラリー調製工程が、前記バインダ溶液を濾過するバインダ溶液濾過ステップを有する請求項2または3のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項5】 前記スラリー調製工程が、前記スラリー化バインダ溶液を濾過するスラリー濾過ステップを有する請求項2～4のいずれかのセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項6】 前記スラリー調製工程が、溶媒とセラミックス粉末とを混合してスラリー化溶媒を得る溶媒スラリー化ステップと、前記スラリー化溶媒とバインダとを混合するバインダ混合ステップとを有する請求項1のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項7】 前記スラリー調製工程が、バインダ混合後の前記スラリー化溶媒を濾過するスラリー濾過ステップを有する請求項6のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項8】 前記高粘度組成物調製工程が、前記スラリーから溶媒の少なくとも一部を除去する溶媒除去ステップを有する請求項1～7のいずれかのセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項9】 前記高粘度組成物調製工程が、前記溶媒除去ステップの後に、溶媒を添加する溶媒再混合ステップを有する請求項8のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項10】 前記溶媒除去ステップにおいてスプレードライヤー法を用いる請求項9のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【請求項11】 スラリー調製工程および／または高粘度組成物調製工程において可塑剤を添加する請求項1～10のいずれかのセラミックス押し出し成形体の製造方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス粉末の成形体を押し出し成形法により製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】セラミックス焼結体は、セラミックス粉末の成形体を焼成することにより製造される。セラミックス粉末の成形には、一方向プレス、ラバープレス、押し出し成形等の各種方法が利用されているが、電子部品に用いられる圧電体セラミックスや誘電体セラミックスなどでは、容易かつ低コストでシート状の成形体を得られることから、押し出し成形を利用することが多い。

【0003】従来、セラミックス材料からなる押し出し成形体を製造するには、セラミックス粉末、水等の溶媒、バインダ、可塑剤などをニーダやロールミル等により混練し、これを押し出し成形する方法が一般的である。しかし、押し出し成形に供される混練物は、湿式の圧縮成形に供されるスラリーと異なり、含水率を低くする必要がある。含水率の低い混練物を得るためには、溶媒量を少なくする必要がある。このため、セラミックス粉末とバインダとを均一に混合することが難しくなり、バインダの未溶解物ないし未分散物が成形体中に多数存在することになる。このような成形体を焼成すると、未溶解物や未分散物が焼失するため、焼結体中に空孔が生じてしまう。焼結体中に空孔が存在すると、焼結体の特性は一般に低下する。例えば、空孔の存在する圧電体では共振点でのインピーダンスが上昇したり、空孔の存在する誘電体をコンデンサに適用した場合には耐圧が低くなったりするなどの問題が生じやすい。

【0004】このような問題を解決するために、例えば特公昭58-51806号公報では、セラミックス粉末に対し水を30～100重量%加えたスラリーを、含水率が15～25重量%のケーキ状となるようにフィルタプレスなどにより脱水した後、適量の水溶性バインダおよび可塑剤を加えて混練することにより坯土をつくり、これを押し出し成形する方法を提案している。同公報の実施例では、成形体密度および焼結体密度のいずれもが改善されている。

【0005】また、特開平5-228912号公報では、セラミックス粉末、バインダおよび溶媒を混合してスラリーを調製し、このスラリーを超遠心分離器により脱水してセラミックス成形体を得る方法を提案している。同公報の実施例では、5 μ m以上の気孔が全く存在しない圧電セラミックスが得られたとしている。

【0006】上記特公昭58-51806号公報および上記特開平5-228912号公報にそれぞれ記載された方法は、セラミックス粉末とバインダとを均一に混合するために、セラミックス粉末をスラリー化し、これを

脱水するところに特徴がある。

【0007】また、特開平1-111770号公報には、成形体用バインダとして含有されるセルロース誘導体が、その0.1重量%水溶液の2cc中に存在する8μm以上200μm以下の未溶解繊維の量で1000個以下のものである押し出し成形用セラミック材料が記載されている。同公報には、このバインダは、通常のセルロース誘導体の製造方法において十分な量の反応薬品を用い、必要な溶媒を選択使用するなど、均一で十分な反応が行われる条件を採用することにより得られる旨が記載されている。成形体中に存在するバインダ未溶解分は脱バインダ時や焼成時に焼失してしまうため、バインダ未溶解分存在箇所空孔が生じることになるが、同公報に記載されたようなバインダ未溶解分の少ない押し出し成形用セラミック材料を用いれば、焼結体中の空孔を減らすことが可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記各公報に記載されているように、押し出し成形法を利用して空孔の少ない焼結体を得るためには、セラミックス粉末とバインダとを均一に混合すること、バインダ未溶解分を減らすこと、が重要である。しかし、上記各公報に記載された手段には、次のような問題点がある。

【0009】上記特昭58-51806号公報に記載された方法では、セラミックス粉末を大量の水と混合してスラリー化することで、セラミックス粉末と水とは均一に混合されるが、バインダの添加は、スラリーを脱水して得たケーキに対して行われるため、セラミックス粉末とバインダとを均一に混合することは難しい。また、ケーキとバインダとの混練物は粘度が高いため、バインダの未溶解分を濾過により除去することが難しい。

【0010】上記特開平5-228912号公報では、セラミックス粉末とバインダとの混合がスラリー状態、すなわち、多量の溶媒を含む状態で行われるため、混合の均一性はかなり高いと考えられる。しかし、超遠心分離による脱水成形法は量産性に乏しいため、工業的な応用が困難である。また、遠心分離法を用いる場合、バルク状の成形体を得ることは容易であるが、電子部品の製造に適したシート状の成形体を得ることは難しい。

【0011】上記特開平1-111770号公報では、未溶解分となる成分が少ない水溶性バインダを用いることにより空孔発生を抑えようとしている。同公報には、未溶解分の量が少なければ少ないほど望ましいが、それは極めて難しく高価になるため、自ずから限界がある、旨が記載されている。したがって、セラミックス成形体に要求される品質がより高くなれば、再び未溶解分の存在が問題となってくる。

【0012】本発明は、このような事情からなされたものであり、押し出し成形法を利用して製造されたセラミックス焼結体における空孔発生を防ぐことを目的とす

る。

【0013】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(11)のいずれかの構成により達成される。

(1) 溶媒、バインダおよびセラミックス粉末を含有するスラリーを得るスラリー調製工程と、前記スラリーから溶媒の一部が除去された押し出し成形用高粘度組成物を得る高粘度組成物調製工程と、前記押し出し成形用高粘度組成物を押し出し成形する成形工程とを有するセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(2) 前記スラリー調製工程が、バインダを溶媒に溶解することによりバインダ溶液を得るバインダ溶液調製ステップと、前記バインダ溶液とセラミックス粉末とを混合してスラリー化バインダ溶液を得るバインダ溶液スラリー化ステップとを有する上記(1)のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(3) 前記スラリー調製工程が、前記スラリー化バインダ溶液にバインダを追加するバインダ追加ステップを有する上記(2)のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(4) 前記スラリー調製工程が、前記バインダ溶液を濾過するバインダ溶液濾過ステップを有する上記(2)または(3)のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(5) 前記スラリー調製工程が、前記スラリー化バインダ溶液を濾過するスラリー濾過ステップを有する上記(2)～(4)のいずれかのセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(6) 前記スラリー調製工程が、溶媒とセラミックス粉末とを混合してスラリー化溶媒を得る溶媒スラリー化ステップと、前記スラリー化溶媒とバインダとを混合するバインダ混合ステップとを有する上記(1)のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(7) 前記スラリー調製工程が、バインダ混合後の前記スラリー化溶媒を濾過するスラリー濾過ステップを有する上記(6)のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(8) 前記高粘度組成物調製工程が、前記スラリーから溶媒の少なくとも一部を除去する溶媒除去ステップを有する上記(1)～(7)のいずれかのセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(9) 前記高粘度組成物調製工程が、前記溶媒除去ステップの後に、溶媒を添加する溶媒再混合ステップを有する上記(8)のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(10) 前記溶媒除去ステップにおいてスプレードライヤー法を用いる上記(9)のセラミックス押し出し成形体の製造方法。

(11) スラリー調製工程および/または高粘度組成物調製工程において可塑剤を添加する上記(1)～(1

0)のいずれかのセラミックス押し出し成形体の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法における工程の流れを、図1に示す。本発明の製造方法は、スラリー調製工程と、高粘度組成物調製工程と、成形工程とを含む。

【0015】従来の押し出し成形法では、バインダ、比較的少量の溶媒、およびセラミックス粉末を同時に混練して、押し出し成形に適した高粘度の混練物を直接製造していたため、前述したようにバインダとセラミックス粉末とを均一に混合することができなかった。

【0016】これに対し本発明では、スラリー調製工程を設け、この工程において、バインダおよびセラミックス粉末が比較的多量の溶媒と混合された低粘度混合物であるスラリーを調製する。このスラリー中では、不溶解成分を除いてバインダの未溶解物はほとんど発生せず、バインダとセラミックス粉末とが均一に混合された状態となる。次いで、高粘度組成物調製工程において、上記スラリーから溶媒の一部が除去された押し出し成形用高粘度組成物を調製する。このような手順で押し出し成形用高粘度組成物を得ることにより、押し出し成形用高粘度組成物中においてもバインダとセラミックス粉末とが均一に混合された状態となるので、これを成形して焼成すれば、焼結体中の空孔を著しく少なくすることができる。また、バインダ溶液濾過ステップやスラリー濾過ステップを設ければ、不溶解成分を含むバインダ未溶解成分を除去できるため、空孔をさらに減らすことが可能である。

【0017】図1には、各工程の好ましい構成を、第1の態様および第2の態様として示してある。以下、各態様の詳細について説明する。

【0018】スラリー調製工程（第1の態様）

第1の態様におけるスラリー調製工程は、バインダ溶液調製ステップ、必要に応じて設けられるバインダ溶液濾過ステップ、バインダ溶液スラリー化ステップ、必要に応じて設けられるバインダ追加ステップ、必要に応じて設けられるスラリー濾過ステップを、この順で有する。

【0019】バインダ溶液調製ステップ

バインダ溶液調製ステップでは、バインダを溶媒に溶解して、バインダ溶液を得る。

【0020】本発明で用いる溶媒は特に限定されず、用いるバインダやセラミックス粉末の種類に応じて適宜選択すればよい。ただし、使用後の処理が容易で環境に与える影響が小さいことから、水、アルコール、またはこれらの混合溶媒が好ましく、特に水が好ましい。

【0021】バインダの種類も特に限定されず、用いる溶媒に溶解可能なものから適宜選択すればよい。溶媒として水やアルコールを用いる場合には、例えば、セルロース誘導体、アクリル系バインダなどの少なくとも1種

を好ましく用いることができる。バインダの性状は特に限定されず、粉末状であっても液状であってもよい。

【0022】バインダに対する溶媒の量は、バインダ溶液が比較的低粘度となるように決定すればよい。低粘度のバインダ溶液を用いることにより、バインダ溶液スラリー化ステップにおいてセラミックス粉末の均一な分散が容易となる。また、セラミックス粉末とバインダとの混合比は決まっているため、バインダ溶液を低粘度（低濃度）とすることにより、セラミックス粉末に対するバインダ溶液の混合比を高くすることができ、この点でもセラミックス粉末の均一な分散が容易となる。ただし、溶媒量が多すぎると、スラリーから溶媒を除去する作業が面倒になり、また、コスト高となる。このような理由から、バインダ溶液の濃度は、好ましくは0.1～3重量%、より好ましくは0.5～2重量%とする。

【0023】なお、後述するように、バインダ溶液スラリー化ステップの後にバインダ追加ステップを設けることにより、バインダ溶液調製ステップにおいて溶媒に対するバインダの量を少なくできる。このため、バインダ溶液の粘度をさらに低くできるので、セラミックス粉末とバインダとの均一な混合がさらに容易となる。バインダ追加ステップを設ける場合、バインダ溶液調製ステップにおけるバインダと溶媒との混合比は、バインダ追加ステップにおけるバインダ添加量に基づいて決定すればよい。

【0024】バインダ溶液濾過ステップ

バインダ溶液濾過ステップでは、バインダ溶液に含まれる未溶解分、例えば、溶媒に溶解しない繊維質を除去し、また、混入した異物なども除去する。濾過手段には、篩を利用することが好ましい。篩の目の開きは、未溶解分や異物が通過できないように適宜設定すればよい。具体的には、篩の目の開きは、好ましくは10～50μm、より好ましくは20～30μmとすればよい。

【0025】バインダ溶液スラリー化ステップ

バインダ溶液スラリー化ステップでは、スラリー化バインダ溶液を得る。このスラリー化バインダ溶液とは、バインダ溶液とセラミックス粉末とを混合することにより得られるスラリーである。

【0026】バインダ追加ステップを設けない場合、バインダ溶液スラリー化ステップで混合するセラミックス粉末とバインダ溶液との量比は、バインダ溶液の濃度に依存して決定されるが、セラミックス粉末を均一に分散するためには、セラミックス粉末100重量部に対するバインダ溶液の量を、好ましくは100～3000重量部、より好ましくは150～600重量部とする。

【0027】バインダ追加ステップを設ける場合でも、すなわち、バインダ溶液スラリー化ステップにおいてバインダ全量を添加しない場合でも、バインダ溶液スラリー化ステップにおけるセラミックス粉末100重量部に対するバインダ溶液の量は、上記した範囲とすることが

好ましい。

【0028】なお、セラミックス粉末に対するバインダの量は、セラミックス粉末の種類、バインダの種類、あるいは、成形体や焼結体の用途などによっても異なるが、通常、セラミックス粉末100重量部に対するバインダ量は、好ましくは1～5重量部、より好ましくは2～4重量部である。

【0029】本発明は、各種セラミックス粉末の押し出し成形に適用でき、いずれのセラミックス粉末を用いた場合でも焼結体中の空孔が減少する効果が実現する。押し出し成形を適用することがあり、かつ、特性向上のために空孔を減少させることが有効なセラミックス材料としては、例えば、圧電性、焦電性、誘電性、軟磁性、硬磁性などを有するもの、具体的には、 $PbTiO_3$ 、(P-T)系、 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 、(PZT)系、PZTにPb(Mg, Nb) O_3 、Pb(Y, Nb) O_3 、Pb(Mn, Sb) O_3 、Pb(Co, Nb) O_3 等を固溶させた3成分系、Bi層状化合物、 $BaTiO_3$ 系、 $SrTiO_3$ 系、 $CaTiO_3$ 系、 Sr フェライトやBaフェライト等のマグネトプランバイト型フェライトなどの各種材料が挙げられる。セラミックス粉末の平均粒径は特に限定されないが、通常、1～10 μm 程度である。

【0030】このステップで用いる混合手段は特に限定されないが、一般に、ボールミルや攪拌羽根ミキサーなどを用いる。

【0031】バインダ追加ステップ

このステップを設けるのは、上記バインダ溶液スラリー化ステップにおいてセラミックス粉末と混合されるバインダ溶液の濃度をさらに低くしたい場合である。このステップにおいてスラリー中にバインダを添加することにより必要量のバインダを確保する構成とすれば、バインダ溶液スラリー化ステップで用いるバインダ溶液の濃度を低くすることができるので、セラミックス粉末とバインダ溶液との均一な混合がさらに容易となる。

【0032】このステップにおいてスラリー中に添加するバインダ量は特に限定されず、全バインダの0重量%超100重量%未満から必要に応じて選択すればよいが、このステップを設けることによる効果を十分に得るためには、通常、全バインダの20重量%以上、好ましくは50重量%以上を、このステップにおいて添加する。一方、スラリーにバインダを溶解させることは、溶媒に溶解させるよりも困難であるため、このステップでの添加量が多すぎると、バインダとセラミックス粉末との混合の均一性がやや低くなる。このような理由から、このステップにおける添加量は、全バインダ量の90重量%以下とすることが好ましい。

【0033】スラリー濾過ステップ

スラリー濾過ステップでは、スラリー化バインダ溶液から、バインダの未溶解分、例えば、溶媒に溶解しない繊維質を除去し、また、それまでの各ステップにおいて混

入した異物などを除去する。濾過手段には、篩を利用することが好ましい。バインダ中の未溶解分は一般にセラミックス粉末より大きいので、篩の目の開きは、セラミックス粉末が通過し、かつ未溶解分が通過できないように設定すればよい。具体的には、篩の目の開きは、好ましくは10～50 μm 、より好ましくは20～30 μm とすればよい。

【0034】スラリー濾過ステップと上記バインダ追加ステップとの両方を設ける場合、図1に示すように、スラリー濾過ステップはバインダ追加ステップの後ろに設けることが好ましい。

【0035】なお、スラリー化バインダ溶液は、バインダ溶液に比べ濾過が困難であるため、このスラリー濾過ステップおよび前記バインダ溶液濾過ステップのうち一方だけを設ける場合には、バインダ溶液濾過ステップを設けることが好ましい。

【0036】可塑剤添加

スラリー調製工程では、可塑剤を添加してもよい。可塑剤は、押し出し成形を容易にするための添加剤である。可塑剤は、この工程において添加してもよく、後述する高粘度組成物調製工程において添加してもよく、これらの両工程において分割して添加してもよい。ただし、可塑剤をこの工程で添加すれば、高粘度組成物調製工程で添加する場合よりも一般に均一に混合することが可能となる。しかし、この工程で添加した場合、溶媒除去工程において可塑剤の一部が分解等により失われることがあるため、添加する工程は可塑剤の種類に応じて適宜決定すればよい。可塑剤としては、通常、グリセリンや他の各種可塑剤などの少なくとも1種を用いる。可塑剤の好ましい添加量は、可塑剤の種類によっても異なるが、通常、セラミックス粉末100重量部に対し、好ましくは1～5重量部、より好ましくは2～4重量部である。可塑剤が少なすぎると、効果が不十分となり、可塑剤が多すぎると、成形体の保形性が悪くなりやすい。

【0037】なお、スラリー調製工程において可塑剤を添加するステップは特に限定されないが、通常、バインダ溶液調製ステップにおいて添加する。

【0038】スラリー調製工程（第2の態様）

上記第1の態様では、まず、溶媒とバインダとを混合してバインダ溶液を調製し、このバインダ溶液中にセラミックス粉末を添加してスラリーを調製したが、第2の態様では、まず、溶媒とセラミックス粉末とを混合してスラリーを調製し、このスラリー中にバインダを添加する。前述したように、スラリーに対するバインダの混合は、溶媒に対するバインダの混合よりも困難であるため、一般には第1の態様を選択することが好ましい。ただし、セラミックス粉末の混合は、バインダ溶液に対してよりも溶媒に対してのほうが容易であり、良好な分散性が得られる。したがって、セラミックス粉末の分散性およびバインダの溶解性を考慮して、必要に応じ第2の

態様を選択すればよい。

【0039】第2の態様におけるスラリー調製工程は、溶媒スラリー化ステップ、バインダ混合ステップ、必要に応じて設けられるスラリー濾過ステップを、この順で有する。

【0040】溶媒スラリー化ステップ

このステップでは、スラリー化溶媒を得る。このスラリー化溶媒とは、溶媒とセラミックス粉末とを混合して得られるスラリーである。このステップで混合する溶媒とセラミックス粉末との量比は、セラミックス粉末を均一に分散でき、かつ、このセラミックス粉末の量に対応するバインダを混合したときに、均一な混合が可能なように決定すればよい。セラミックス粉末100重量部に対する溶媒の量は、好ましくは100～3000重量部、より好ましくは150～600重量部である。

【0041】バインダ混合ステップ

このステップでは、スラリー化溶媒とバインダとを混合する。セラミックス粉末とバインダとの混合比は決まっているため、このステップにおけるスラリー化溶媒とバインダとの量比は、スラリー化溶媒中のセラミックス粉末の量に応じて決定すればよい。ただし、通常、このステップでは、溶媒量とバインダ量とから算出した濃度が、好ましくは0.1～0.3重量%、より好ましくは0.5～2重量%となるように混合することが望ましい。

【0042】スラリー濾過ステップ

このステップは、バインダ添加後のスラリー化溶媒を濾過対象とする場合は、第1の態様におけるスラリー濾過ステップと共通である。

【0043】可塑剤添加

可塑剤の添加については、第2の態様は第1の態様と同様である。ただし、第2の態様では、通常、溶媒スラリー化ステップにおいて可塑剤を添加する。

【0044】高粘度組成物調製工程（第1の態様および第2の態様）

高粘度組成物調製工程では、スラリー調製工程で得られたスラリー、すなわち、溶媒、バインダおよびセラミックス粉末を含有するスラリーよりも、溶媒含有量の少ない押し出し成形用高粘度組成物が得られればよい。高粘度組成物調製工程の好ましい構成は、図1に示すように、溶媒除去ステップを少なくとも有し、必要に応じて溶媒再混合ステップを有するものである。この好ましい構成は、第1の態様と第2の態様とで共通である。以下、各ステップについて説明する。

【0045】溶媒除去ステップ

このステップでは、スラリーから溶媒の少なくとも一部を除去する。このための手段は特に限定されず、例えば、スプレードライヤー法、凍結乾燥法、遠心分離法、フィルタープレス法などから選択すればよい。遠心分離法やフィルタープレス法などのように溶媒の一部だけを

除去することが可能な方法では、溶媒再混合ステップを設けずに高粘度組成物を直接得ることが可能である。ただし、遠心分離法やフィルタープレス法は量産に不向きであり、特に、フィルタープレス法では、バインダを含むスラリーから溶媒を除去することが難しい。このため、スラリーをいったん乾燥させる方法が好ましく、特に、スプレードライヤー法が好ましい。スプレードライヤー法における各種条件、例えばスプレータービン回転数、熱風温度、スラリー供給速度等は、スラリー構成成分やスプレードライヤー装置の規模などに応じて適宜決定すればよい。

【0046】溶媒再混合ステップ

上記溶媒除去ステップにおいて、スプレードライヤー法などを用い、スラリーから溶媒をほぼ完全に除去して乾燥物とした場合、押し出し成形用高粘度組成物を得るためには、溶媒を再度添加する必要がある。溶媒再混合ステップは、このために設けられる。また、上記溶媒除去ステップにおいてスラリーを完全に乾燥させない場合でも、押し出し成形用組成物として粘度が高すぎる場合には、溶媒再混合ステップを設ける。

【0047】押し出し成形用高粘度組成物中の固形分と溶媒との量比は、従来の押し出し成形用混練物と同等とすればよく、例えば、固形分100重量部に対する溶媒の量は、好ましくは10～20重量部、より好ましくは13～17重量部である。

【0048】このステップで用いる混練手段は特に限定されないが、通常、ニーダや高速ミキサーなどを用いる。

【0049】このステップにおいて用いる溶媒は、一般に、スラリー調製工程で用いた溶媒と同一のものとするが、使用したバインダが溶解可能な溶媒であれば、他のものであってもよい。

【0050】なお、前述したように、高粘度組成物調製工程において可塑剤を添加してもよい。

【0051】成形工程（第1の態様および第2の態様）

この工程では、押し出し成形用高粘度組成物を押し出し成形し、板状、棒状、ハニカム状等の各種形状の成形体を得る。押し出し成形の条件は、一般の押し出し成形と同様とすればよく、セラミックス粉末の種類や性状、成形体の用途等に応じて適宜設定すればよい。

【0052】成形工程において得られた成形体は、通常、焼成されて焼結体とされる。

【0053】

【実施例】第1の態様の実施例

セラミックス粉末の製造

出発原料として、酸化鉛（ PbO ）、炭酸ストロンチウム（ $SrCO_3$ ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）、炭酸マンガ（ $MnCO_3$ ）および酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）を用い、これらの粉末を、焼成後の組成（原子比）が（ $Pb_{0.69}Sr_{0.15}Bi_{0.01}$ ）（T

$i_{0.9}, Mn_{0.02}, Nb_{0.03}) O_3$ となるように配合した。次いで、配合物を純水中でボールミルにより15時間湿式混合した。次いで、混合物を十分に乾燥させた後、プレス成形し、900℃で2時間仮焼した。得られた仮焼物をボールミルにより15時間湿式粉碎した後、再び乾燥させて顆粒状のセラミックス粉末を得た。この顆粒状セラミックス粉末の1次粒子の平均径は、1.5 μmであった。

【0054】バインダ溶液調製ステップ

バインダとしてセルローズ誘導体粉末（商品名メトロゾ60SH4000F、信越化学工業（株）製）を、溶媒として純水をそれぞれ用い、溶媒を攪拌羽根ミキサーで攪拌しながらバインダを少量ずつ投入し、投入後も約12時間攪拌を続けて、バインダ溶液を得た。バインダ溶液の濃度は、1.0重量%とした。

【0055】バインダ溶液濾過ステップ

上記バインダ溶液を金属メッシュ（目の開き22 μm）で濾過し、溶液中の未溶解物を除去した。未溶解物（繊維質）の量は、バインダの約50 ppm程度であった。

【0056】バインダ溶液スラリー化ステップ

濾過後のバインダ溶液を攪拌しながら上記セラミックス粉末を加えることにより、スラリー化バインダ溶液を調製した。セラミックス粉末100重量部に対するバインダ溶液の量は、300重量部とした。

【0057】溶媒除去ステップ

上記スラリーをスプレードライヤーにより乾燥させ、セラミックス粉末とバインダとが均一に混合された顆粒を得た。スプレードライヤーの運転条件は、スプレータービン回転数6000 rpm、熱風温度180℃、スラリー供給速度0.7リットル/分とした。

【0058】溶媒再混合ステップ

上記顆粒、可塑剤（グリセリンおよび商品名セラミゾールC-08）および溶媒（純水）をミキサーにより混練し、押し出し成形用高粘度組成物を調製した。顆粒100重量部に対する各成分の量は、可塑剤2.6重量部（セラミゾール：グリセリン＝3.6：5.0）、溶媒14.6重量部とした。

【0059】成形工程

上記押し出し成形用高粘度組成物を押し出し成形し、幅50 mm、厚さ0.6 mmのシート状成形体を得た。

【0060】焼成工程

この成形体を400℃に加熱して脱バインダした後、マグネシア製の密閉匣鉢に入れて、1200℃で4時間焼成し、焼結体サンプルを得た。

【0061】比較例

セラミックス粉末、バインダ、溶媒および可塑剤は、上記実施例と同じものを用いた。

【0062】この比較例では、セラミックス粉末とバインダとをミキサーで乾式混合し、得られた混合物に、溶媒と可塑剤との混合液を噴霧して混練することにより、

押し出し成形用の高粘度組成物を調製した。セラミックス粉末に対するバインダおよび可塑剤の量は、上記実施例と同じとした。また、セラミックス粉末に対する溶媒の量は、上記実施例における溶媒再混合ステップと同じとした。

【0063】得られた高粘度組成物を、上記実施例と同様に成形して焼成し、シート状の焼結体サンプルを得た。

【0064】特性評価

10 実施例および比較例においてそれぞれ製造した焼結体サンプルに対し、下記評価を行った。

【0065】空孔数

各サンプルを鏡面研磨した後、主面中央の2 cm×2 cmの領域に含まれる直径20 μm以上の空孔の数を光学顕微鏡により調べた。測定は、各サンプルについて10枚ずつ行い、空孔数の合計（合計面積40 cm²中の空孔数）を求めた。その結果、空孔数の合計は、実施例サンプルでは65個、比較例サンプルでは171個であり、本発明により焼結体中の空孔数が著しく減少することが確認された。

【0066】不良率

各サンプルをラップ研磨して厚さを246 μmとし、分極処理用のA g電極を印刷して120℃で乾燥した後、120℃のシリコーンオイル中において5 kV/mmの電界を30分間印加することにより、分極処理を施した。次いで、アセトンによりA g電極を除去した後、サンプルを主面寸法が7.0 mm×7.5 mmとなるようにダイシング切断し、さらに、両主面に直径1 mmのA g電極を蒸着法により形成して、特性評価用サンプルとした。

30 【0067】これらの特性評価用サンプルを24時間室温に放置した後、インピーダンスアナライザ（ヒューレットパッカード社製 HP-4194A）により、厚み縦振動3次高調波の共振点でのインピーダンス（R0）を調べ、不良品率を求めた。なお、測定数は、各サンプルにつき100個とし、R0が20 Ωを超えるものを不良品として、その比率を不良品率とした。その結果、不良品率は、実施例サンプルでは0%、比較例サンプルでは4.0%であり、空孔の減少に伴ってR0不良率も減少することが確認された。

40 【0068】なお、第2の態様にしたがって焼結体サンプルを作製し、これらについても上記特性評価を行ったところ、上記比較例に対し、空孔数の減少および不良率の低下が認められた。

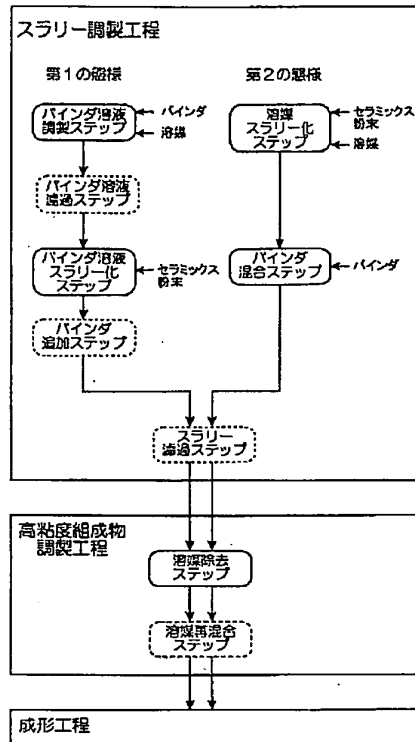
【0069】

【発明の効果】本発明では、押し出し成形法においてセラミックス粉末とバインダとを均一に混合できるので、焼結体中の空孔を著しく減らすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明法における工程の流れを示すフローチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 柴 卓二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 渡辺 松巳

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内